

MicroPatent® PatSearch FullText: Record 1 of 1

Search scope: JP ; Claims, Title or Abstract

Years: 1971-2002

Text: Patent/Publication No.: JP10140150

[no drawing available]

[Order This Patent](#)[Family Lookup](#)[Citation Indicators](#)[Go to first matching text](#)

JP10140150 A
PHOSPHOR AND PRODUCTION OF PHOSPHOR
FUTABA CORP

Inventor(s): ;TOKI HITOSHI ;SATO YOSHITAKA ;ITO SHIGEO ;YAMAMOTO AKIRA ;SUDA JUNKO

Application No. 08293934 JP08293934 JP, Filed 19961106,A1 Published 19980526

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphor which contains oxygen defects, has a low resistance, and is usable for a low-speed electron beam by using suitable amts. of compds. of Ln, Al, Ga, and Re as phosphor materials and by baking in a neutral or reducing atmosphere.

SOLUTION: Suitable amts. of compds. of Ln, Al, Ga, and Re, i.e., raw materials of a phosphor represented by the formula: $\text{Ln}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Re}$ (wherein Ln is Y, La, or Gd; and Re is Tb, Ce, Eu, or Tm), are baked in a nitrogen or reducing atmosphere (e.g. 1,500-C, 2hr) to give a phosphor which has a content of a solid soln. of Ga of 40-80%, contains oxygen defects due to falling away of a part of oxygen atoms, and is represented by the formula: $\text{Ln}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12(1-y)}:\text{Re}$

(wherein (x) is 0.4-0.8; and (y) is 5×10^{-7} - 3×10^{-5}). Here, the molar ratio (%) of Re to Ln is 0.5-4.5. The obtd. phosphor has a low resistance and exhibits an emission luminance enough for the practical use for a low-speed electron beam.

Int'l Class: C09K01180; H01J02920

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-140150

(43)公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 9 K 11/80

H 0 1 J 29/20

識別記号

C P P

F I

C 0 9 K 11/80

H 0 1 J 29/20

C P P

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-293934

(22)出願日 平成8年(1996)11月6日

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 土岐 均

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 佐藤 義孝

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 伊藤 茂生

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 西村 教光

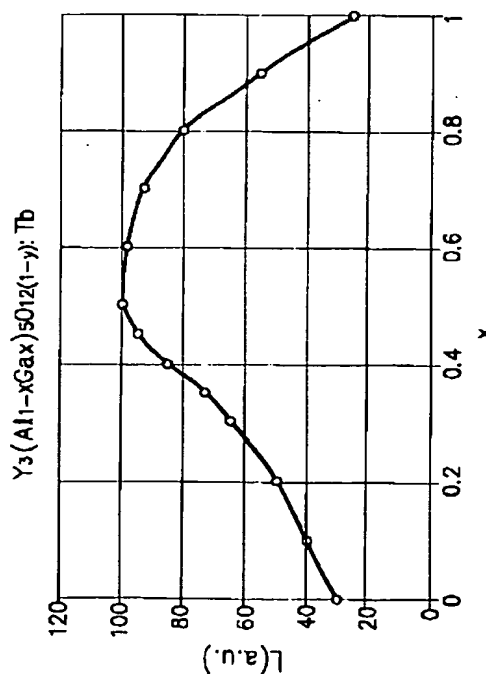
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光体及び蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【課題】硫化物系以外の高抵抗の蛍光体を導電物質を添加することなく低抵抗とし、低速電子線用として使用可能とする。

【解決手段】 Y_2O_3 38.5g, Al_2O_3 18.3g, Ga_2O_3 22.5g, Tb_2O_3 3.3g をそれぞれ秤量し、エタノール中で分散後乾燥し、 BaF_2 を0.3mol/YAG1mol添加して混合した。窒素雰囲気下、1500℃で2時間焼成する。蛍光体 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12-y}Tb$ を得る。 Tb の濃度は5mol%/Y1molである。同様にGaの固溶比を変えて種々の蛍光体を合成する。これら蛍光体を用いた蛍光表示管の発光輝度を評価する。Gaの固溶比を40%~80%とすれば、酸素原子の一部が抜けて酸素欠陥が生じた蛍光体である $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12-y}Tb$ (但し、 $x=0.4 \sim 0.8$ 、 $y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-1}$)を得る。この蛍光体は抵抗が小さく、低速電子線用蛍光体として実用的な発光輝度を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x)$ 、 $O_{11(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) で表される蛍光体。【請求項2】 1molの前記 Ln に対する前記 Re のmol%が、0.5~4.5の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。【請求項3】 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu$) で表される蛍光体を、中性又は還元性雰囲気中で $x=0.4 \sim 0.8$ となるように合成することにより、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) で表される酸素欠陥を有する蛍光体を製造する蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子の加速電圧が1kV以下である低速電子線用蛍光体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界で加速した電子を衝突させて発光させる蛍光体においては、電子の加速電圧が1kV以下のものは、通常低速電子線用蛍光体と呼ばれる。低速電子線用蛍光体では、蛍光体の表面に電子がチャージしないように蛍光体自体の抵抗が低いことが求められる。現在、このような条件を満たす蛍光体としては、 $ZnS : Ag$ 等の硫化物蛍光体が知られている。しかしながら、この硫化物蛍光体は電子線の照射によって分解・飛散し、この蛍光体を利用した発光素子内にあるカソードの劣化を引き起し、その結果として該発光素子の寿命を低下させるなど信頼性の点で問題を抱えている。

【0003】このような問題を解決するためには、電子線が射突しても分解しにくい組成の蛍光体が必要であるが、このような材料は絶縁物であることが多く、抵抗が低いという低速電子線用蛍光体の条件に合わない場合が多い。

【0004】しかしながら最近では、抵抗が低くて、しかも電子の射突によって分解しにくい蛍光体が開発されており、例えば $ZnGa_2O_4 : Mn$ や $ZnGa_2O_4$ などが提案されている。また、絶縁性の蛍光体に In_2O_3 などの導電物質を添加して蛍光体膜の抵抗を下げるという手段も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】抵抗が低くて、しかも電子の射突によって分解しにくい蛍光体、例えば前述した $ZnGa_2O_4 : Mn$ や $ZnGa_2O_4$ などは、発光輝度が低く、実用化するにはさらに改良が必要である。

【0006】また、絶縁性の蛍光体に導電物質を添加する方法では、導電物質による無効電流が増え、これによる発熱などが信頼性低下の原因になってしまう。

【0007】硫化物系以外の高抵抗の蛍光体を、導電物質を添加することなく何らかの手段によって低抵抗とすることができれば、低速電子線用として使用することが可能である。本発明は、このように低速電子線用として使用可能な蛍光体を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された蛍光体は、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) で表される。【0009】請求項2に記載された蛍光体は、請求項1記載の蛍光体において、1molの前記 Ln に対する前記 Re のmol%が、0.5~4.5の範囲にあることを特徴としている。【0010】請求項3に記載された蛍光体の製造方法は、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm$) で表される蛍光体を、中性又は還元性雰囲気中で $x=0.4 \sim 0.8$ となるように合成することにより、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) で表される酸素欠陥を有する蛍光体を製造することを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明によれば、実施例で具体的に示すように、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm$) 蛍光体の原料物質である Ln, Al, Ga, Re の各化合物を適量使用し、これらを中性又は還元性雰囲気中で焼成することにより、 Ga の固溶量の比が40%~80%であり、酸素原子の一部が抜けて酸素欠陥が生じた蛍光体である $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) を得ることができる。この蛍光体は抵抗が小さく、低速電子線用蛍光体として実用的な発光輝度を示す。【0012】酸素欠陥のない $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm$) 蛍光体は、高電圧、高電流密度で高効率を示すが、蛍光体自体の抵抗が高く、低速電子線ではチャージアップを生じて満足な明るさを得ることができない。しかしながら、本発明の酸素欠陥を有する前記蛍光体によれば、 $Ln_1 (Al_{1-x} Ga_x) ; O_{11} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=T$

b, Ce, Eu, Tm) 蛍光体の発光効率を損なうことなく導電性を付与して抵抗を下げ、低速電子線によって実用的な発光が得られるようになった。

【0013】このような抵抗の減少は、通常の3価以外に1価を有するGaの固溶量を上述のように設定することにより蛍光体に酸素欠陥が生じやすくなり、発生した不対電子が導電性を向上させるためと考えられる。

【0014】

【実施例】

(1) 第1実施例

Y_2O_3 38.5g, Al_2O_3 18.3g, Ga_2O_3 22.5g, Tb_4O_7 3.3gをそれぞれ秤量し、エタノール中で分散後乾燥し、さらにこれに BaF_2 を0.3mol/YAG1mol (Y, Al, Gaの合計1molに対するモル数) 添加してよく混合した。これをアルミナルツボに充填し、1500℃で2時間焼成すると、組成式 $Y_3(Al_{0.4}Ga_{0.4})_5O_{12}:Tb$ で表される蛍光体を作製できた。但しTbの濃度は5mol%/Y1molであった。

【0015】上記の要領で、図1～図3に示すように上記式において $X=0$ から1までの種々の組成の蛍光体を作製し、図4に示すように種々のTbの濃度の蛍光体を作成した。この時、焼成は窒素中の中性雰囲気で行った。

【0016】このようにして得た蛍光体を硝酸で洗浄後、分球乾燥した後、さらにエチルセルロースバインダーをふくむビークルを加えてペーストにし、ITO電極からなるアノード基板上にスクリーン印刷法で塗布し、500℃大気中で焼成してバインダーを除去し、蛍光体塗布アノード基板を作製した。このアノード基板の上にフィラメントおよびグリッドを実装し、アノード基板の上に箱形の容器部を封着して外囲器を構成し、蛍光表示管とした。この蛍光表示管の陽極における蛍光体の発光を観察し、評価した。

【0017】図1はアノード電圧400Vの時のAl/Ga比と輝度の関係を示したものである。図2は同様にAl/Ga比と発光開始電圧との関係を示したものである。図2において発光開始電圧が低くなるということは、蛍光体表面でのチャージアップが低い電圧で解消される事を意味し、すなわち蛍光体自体の抵抗値が小さくなっていることを示す。

【0018】また、この蛍光体の酸素量を調べたところ図3の様にGa量と共に酸素量の減少がみとめられ、図2と相関が認められる。これは、Gaは通常の3価以外に1価を持つため、Gaの固溶により酸素欠陥ができやすくなるため、これが導電性に関与しているものと考えられる。

【0019】以上の結果から、 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Tb$ 蛍光体の各原料物質を適量使用するとともに、これらを窒素雰囲気中で焼成することにより、Gaの

固溶量の比を40%～80%とすれば、酸素原子の一部が抜けて酸素欠陥が生じた蛍光体である $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12(1-y)}:Tb$ (但し、 $x=0.4\sim0.8$, $y=5\times10^{-1}\sim3\times10^{-3}$) を得ることができ

た。この蛍光体は抵抗が小さく、低速電子線用蛍光体として実用的な発光輝度を示す。

【0020】(2) 第2実施例

同様に Y_2O_3 の代わりに Gd_2O_3 を用い、Gaの固溶量が $X=0$ の試料である $Gd_3Al_{15}O_{12}:Tb$

(比較品)と、 $X=0.45$ の試料である $Gd_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}:Tb$ (本実施例) を作製し、それぞれ同様に蛍光表示管にして蛍光体の発光を評価した。結果は比較品の輝度100に対し、本実施例は180の輝度が得られ、発光開始電圧も比較品の200Vに対し90Vであった。

【0021】(3) 第3実施例

発光中心をEuとするため Eu_2O_3 を用い、Gaの固溶量が $X=0$ の試料である $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ (比較品)と、 $X=0.45$ の試料である $Y_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}:Eu$ (本実施例) を作製し、それぞれ同様に蛍光表示管にして蛍光体の発光を評価した。なお、Euの濃度は3mol%/Yとした。結果は比較品の輝度100に対して本実施例は170の赤色の輝度が得られ、発光開始電圧も比較品の200Vに対し100Vであった。

【0022】本発明の各実施例ではフラックスに BaF_2 を用いたが、本実施例では SrF_2 を使用することもできる。また、低速電子線で使用する場合は、蛍光体の粒子の最大粒径が6μm以下が好ましく、このための合成条件としては、昇温レートは10℃/minから20℃/min、ピークホールド時間は2時間以下が好ましい。

【0023】(4) 第4実施例

図4に示すように、第1実施例における組成のTb濃度を0.2mol%/Yから10mol%/Yの範囲でかえた複数種類の試料を作製した。同様に評価したところ、図4に示すようにTb濃度の最適値が存在することがわかった。各試料の中の最大輝度を100とした場合、輝度80以上となるTbの濃度を最適値と考えれば、Tbの最適濃度は0.5～4.5mol%/Yである。この値は通常言われている高速電子線用の場合に比べて低い濃度範囲である。これは低速電子線の場合は励起電流密度が高く、高速の100倍以上(数mA/cm²以上)になるため、Tb濃度が高いと高電流密度化励起下では発光中心間でのエネルギーの散逸が大きくなるためと考えられる。

【0024】(5) その他の実施例

Y_2O_3 又は Gd_2O_3 の代わりに La_2O_3 を使用

し、発光中心としてTbやEuの代わりにCe又はTmを用い、上述した各実施例と実質的に同様の手順を行っ

た。その結果、前記実施例と実質的に同様の効果を備えた酸素欠陥を有する低抵抗の蛍光体を合成することができた。このような効果を有する蛍光体のGa量Xは、前記実施例と同様に0.4から0.8であり、その時のyは同様に $y = 5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$ となった。また、以上説明した各物質を適宜組み合わせることで蛍光体を合成した場合にも、X、Yが同様の条件である場合において、前記実施例と同様の効果を備えた蛍光体を得られた。

【0025】また、前記各実施例においては、原料物質の焼成を N_2 の中性雰囲気で行ったが、還元性雰囲気で行ってもよい。還元性雰囲気を得るには、 N_2 に H_2 を1%混合する方法や、原料物質中にカーボンを経混合しておく等の方法がある。いずれの方法でも、中性雰囲気の場合と同様の結果が得られることが実験の結果判明した。

【0026】以上説明した(1)～(5)の実施例から、一般に $Ln_1 (Al_{1-x}Ga_x)_2O_{12(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) で表される蛍光体によれば、抵抗が低い

に低速電子線の射突によって高い輝度を得られることが実証された。

【0027】

【発明の効果】本発明の蛍光体 $Ln_1 (Al_{1-x}Ga_x)_2O_{12(1-y)} : Re$ (但し、 $Ln=Y, La, Gd, Re=Tb, Ce, Eu, Tm, x=0.4 \sim 0.8, y=5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-3}$) によれば、抵抗が低く、低速電子線によって良好な輝度特性で発光するという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

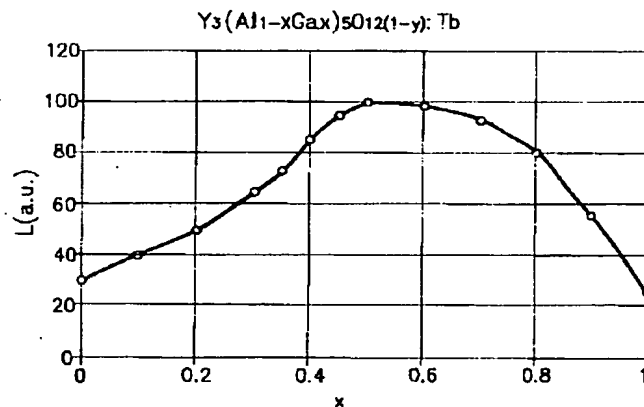
【図1】本発明の実施例におけるAl/Ga比と輝度の関係を示した図である。

【図2】本発明の実施例におけるAl/Ga比と発光開始電圧の関係を示した図である。

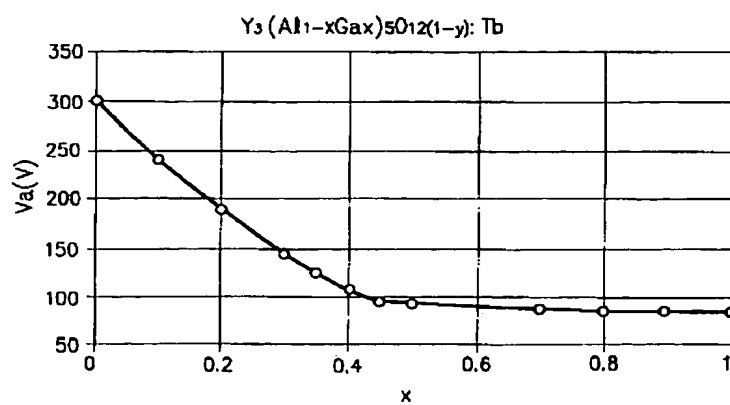
【図3】本発明の実施例におけるAl/Ga比と酸素量の減少の関係を示した図である。

【図4】本発明の実施例において、Y 1 mol に対してTbが何mol置換しているかを示す値と、当該蛍光体の相対発光輝度との関係を示した図である。

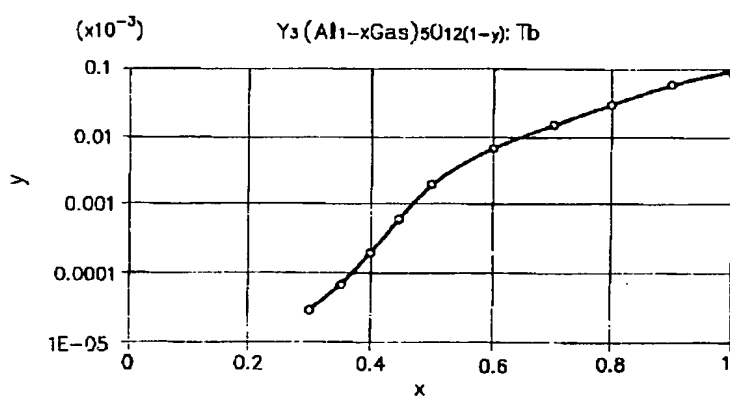
【図1】



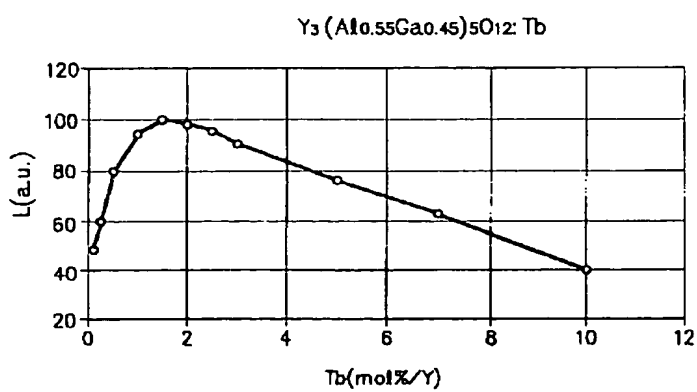
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山元 明
東京都杉並区永福 3-23-3

(72)発明者 須田 順子
東京都府中市分梅町 5-14-16